# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

Application No.: 09/049,927

Reply to Office Action of: December 5, 2003

#### **REMARKS**

The status of Claims 1-37 has been added. Also, attached hereto are English language documents requested by the Examiner.

Applicants would like to thank Examiner Huang for the helpful and courteous discussion of the issues in this case. As discussed, the above amendment provides an upper limit of 700 for the molecular weight of the wax. Because the data provided in this case supports the patentability of this range, allowance of the claims is respectfully requested.

Respectfully submitted,

OBLON SPIVAK, MICLELLAND,

MAIER & NEUSTAOT, P.C.

Customer Number 22850

Tel: (703) 413-3000 Fax: (703) 413 -2220 Richard L. Treanor Attorney of Record Registration No. 36,379 Tab I

#### LABORATOIRE LEVRES PRODUITS PUBLICS CHEVILLY-LARUE

Le 12 Septembre 2001

A.BEZACIER/C. LEBRE (P. LEMANN)

C. LHOSTE S. DUVERT

P. LEMANN CC F. PRADIER

# ETUDE BREVET / DEFENSE OA 94019

IBINAIRES

Comparaison de la stabilité mécanique et thermique de binaires non pigmentés

#### 1. FORMULATION DES BINAIRES

#### MP utilisées :

53485 : Cire de polyéthylène (Pf : 86°C)

53166 : Phenyl trimethylsiloxy trisiloxane (viscosite: 20 cSt )

71693 : Poly phenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane (viscosite: 1000 cSt)

#### 2. MODE OPERATOIRE

Mélanger le silicone et la cire, chauffer à 100°C sous agitation Rayneri jusqu'à l'obtention d'un mélange limpide et homogène.

#### 3. RESULTATS

Les essais sont réalisés à 10% de cire et sont coulés dans des AC\* stylos.

-		the state of the s	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
•	10% 53485 1	90% 53166	10% 53485 + 90% 71693		
CISAILLEMENT	Le 26/02/01: Le 02/08/01: 118 g 85 g		Le 26/02/01 : <b>34 g</b>	Le 02/08/01 : 23 g	
	Perte de 28% du cisaillement		Perte de 32% du cisaillement		
ASPECT	Le 26/02/01 :		Le 26/02/01 : blanc homogène	Le 02/08/01 : blanc homogène	
APPLICATION Sur les lèvres	blanc homogène  Le raisin est dur, s'étale pas et forme un dépôt	e aisément, ne s'écrase		s'écrase, formant des inhomogène.	

On réalise une deuxième série d'essais à 15% de cire, et on les coulent dans des AC\* standards diamètre 12.7.

	15% 53485 + 85% 53166	15% 53485 + 85% 71693	
CISAILLEMENT	Le 22/10/01 : 281	Le 22/10/01 : 180	
ASPECT	Le 19/10/01: Mélange fluide et limpide à chaud. Les sticks ont un bel aspect de surface et se démoulent facilement.	Le 19/10/01:  Mélange épais et trouble à chaud  Les sticks se démoulent mal (ils restent accrochés aux parois du moule) et sont striés	
PHOTOS DES STICKS A 20°C			
APPLICATION Sur lèvres	Dépôt homogène	Dépôt par paquets	

CONCLUSION: Les essais contenant la silicone phénylée 53166 présente une tenue du stick tout à fait satisfaisante alors que les sticks coulés avec la 71693 (Belsil 1000) ne sont pas structurés. Le dépôt est plus homogène selon l'invention.

#### II ESSAIS FARDS A PAUPIERES

# Reproduction d'essais du brevet REVLON EP 133964

#### 1. MATIERES PREMIERES UTILISEES

- 53485 : Cire de polyéthylène (Pf : 86°C)
- 52685 : Cire de candellila (Pf : 70.5°C)
- 53166 : Phenyl trimethylsiloxy trisiloxane (viscosité: 20 cSt)
- 71206: Poly phenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane (viscosité: 5 cSt)
- 71070 : Polydimethylsiloxane (viscosité : 100 cSt)
- 74501 : Oxychlorure de bismuth
- 54427 : Mica
- 73470 : Mica oxyde de titane
- 2938 : Bleu d'outremer silice
- 2469 : Oxyde de fer brun
- 82 L : Talc (silicate de magnésium, 5 microns)
- 2852 : Oxyde de chrome vert hydraté

#### 2. MODE OPERATOIRE

Mélanger le 53166 et le 71206 (ou 71070) à froid et homogénéiser. Incorporer dedans le 2938, le 74501 le 2469 et le 82L, puis broyer à dans un broyeur tricylindre. Faire chauffer le mélange obtenu à 100°C sous agitation avec un agitateur Rayneri puis introduire la cire, le 54427 et le 73470. Quand le mélange est homogène, couler en pot (produit type "Gloss").

# Etude préliminaire de compatibilité

# Solubilité dans la cire de candellila

Réalisé par R.Jacquemain

		Λ 1:	A - 2	B - 1	B - 2
<u> </u>	T = = = = =	A -1	0.5	0.7	0.7
Candellila	52685	0.5	2.5	2	2
Polymethylphenylsiloxane (20cSt)	53166	2.5		2.5	-
Dimethylpolysiloxane (5cSt)	/1200	2.5	2.5	-	2.5
(100051)	71070	<del>-</del>	1	1	1
COMPATIBILITE					

#### <u>Résultats :</u>

Tous les essais réalisés montrent une incompatibilité à chaud (les 3 constituants ont été pesés et mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant à 95°C) et à froid du liant.

#### 2.12 Solubilité dans la cire d PE

•		A -1	A - 2	B - 1	B - 2
	53485	0.5	0.5	0.7	0.7
Cire de PE		2.5	2.5	2	2
Polymethylphenylsiloxane (20cSt)	71206	2.5	-	2.5	. · · ·
Dimethylpolysiloxane (5cSt) (100cSt)	71070		2.5		2.5
		C	C		
COMPATIBILITE A CH	IAUD				

#### Résultats :

Tous les essais réalisés montrent une totale compatibilité à chaud (les 3 constituants ont été pesés et mélangés à l'aide d 'un agitateur magnétique chauffant à 95°C).

CONCLUSION : Seule la cire de polyéthylène est compatible avec le mélange (silicon phénylée 53166 + PDMS). La cire de candellila présente une incompatibilité. Le dépôt sur les lèvres est inhomogène avec des ingrédients incompatibles.

# 2.2 Formulation des essais de fards à paupières

	Δ -1	A - 2	B - 1	B - 2
E2685			7	<u>-</u>
	- <del>  </del>	5	-	7
	25	25	20	20
53166			25	25
/1206			7	7
54427			15	15
73470	15			10
2938	5	5		3
2469		<u></u>		
82L			13	13
	5	5		<u> </u>
	220	443	1070	634
PENETROMETRIE (à Ta)			1069	660
	2938 2469 82L 2852	53485     -       53166     25       71206     25       74501     10       54427     10       73470     15       2938     5       2469     -       82L     -       2852     5	52685     5       53485     -       53166     25       25     25       74501     10       10     10       54427     10       15     15       2938     5       2469     -       82L     -       2852     5	52685     5     -     7       53485     -     5       53166     25     25     20       71206     25     25     25       74501     10     10     7       54427     10     10     -       73470     15     15     15       2938     5     5     10       2469     -     -     3       82L     -     13       2852     5     5       Ta)     220     443     1070

CONCLUSION: Une faible variation du taux de cire de candellila (+2%) induit un changement drastique de la structure du produit (valeur de pénétrométrie pratiquement multipliée par 5) tandis que la valeur de pénétrométrie obtenue avec la cire de PE croît de façon et proportionnelle au taux de cire introduite (7/5  $\approx$  634/443). Les propriétés cosm´tiques sont imprévisibles, ce qui compliquent fortement la mise en œuvre et l'industrialisation.

\*AC = agent de conditionnement

#### III GELS HUILEUX

# Reproduction de l'exemple 1 du brevet L'OREAL EP 665008 A1

#### 1. MATIERES PREMIERES UTILISEES

G15119 : Polyphényltriméthylsiloxydiphénylsiloxane (viscosité : 10 - 20 cSt)

52427 : Cire de polyéthylène

73456 : Homopolymère de l'éthylène (Pf : 102°C ; PM : 655) G15662 : Homopolymère de l'éthylène (Pf : 125°C ; PM : 2000)

G20192 : Cire synthétique paraffinique (Pf : 80 - 85°C)

71693 : Poly phenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane (viscosite: 1000 cSt)

701 PR : Huile de sésame raffinée non stabilisée.

#### 2. MODE OPERATOIRE

« On procède à la préparation de la phase A par mélange de ses constituants sous agitation à température ambiante. Après homogénéisation, on ajoute alors les constituants de la phase B, puis on chauffe à une température d'environ 107°C. Après fusion et homogénéisation, on obtient un milieu limpide. Le gel huileux est alors obtenu par refroidissement jusqu'à la température ambiante . »

## Formulation des essais de gels huileux

			Г	TEMOIN	E-1	E-2	E - 3
_	. A	Polyphényltriméthylsiloxy diphénylsiloxane	G15119	55	55		55
		Polyphenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane	71693			55	
		Huile de sésame raffinée non stabilisée	701 PR	20	20	20	20
$\vdash$		Cire de polyéthylène	52427	20		20	
	В	Homopolymère de l'éthylène (PM = 655)	73456	5		5	<del></del>
	. *	Homopolymère de l'éthylène (PM = 2000)	G15662		25	· .	
	.·	Cire synthétique paraffinique (cire de Fischer-Tropsch, 200 < PM < 1500)	G20192				25
-		ASPECT A CHAUD		Gel limpide transparent	Gel blanc laiteux épais au coulage, f	Gel trouble transparent	Gel limpide transparent
ŀ		PENETROMETRIE (à	Tal	25.7	4	106	1057.7
	APP	LICATION sur les lèvres,		Application et aspect satisfaisants	Produit coulant, non structuré, trop mou	Aspect de surface non lisse, dépôt difficile	Trop dur (comparable à du bois), prise pas possible

# CONCLUSION: D'après ces résultats, on constate que:

- l'essai témoin illustré dans le brevet donne un produit translucide de dureté correcte et dont la prise est aisée.

une cire de poids moléculaire supérieur à la fourchette protégée par le brevet EP 665008 donne un produit non structuré, incompatible et complètement mou qui ne tient pas à

l'étuve.
une silicone phénylée de structure différente de celle protégée par le même brevet rend le système incompatible et opaque, difficile à couler, avec une dureté excessive liée à une mauvaise structuration et dont la prise est impossible.

un système structuré par une cire de poids moléculaire inclus dans la fourchette du brevet mais ne correspondant pas à la structure chimique protégée donne un produit

excessivement dur totalement opaque dont la prise est impossible. Une dureté satisfaisant pour un gel (ou composition structurée) qui dépose un film homogène se situe entre 25 et 80.

#### LABORATOIRE Lèvres Produits Publics CHEVILLY-LARUE

September 12, 2001

A. BEZACIER/C. LEBRE (P. LEMANN)

to:

C. LHOSTE

S. DUVERT

Copy: P. LEMANN

F. PRADIER

#### PATENT STUDY/DEFENSE OA 94019

**BINARIES** 

Comparison of the mechanical and thermal stability of non-pigmented binaries

#### 1. Formulation of the binaries

- Raw materials used:
- 53485: Polyethylene wax (melting point: 86° C)
- 53166: Phenyl trimethylsiloxy trisiloxane (viscosity: 20 cSt)
- 71693: Poly phenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane (viscosity: 1000 cSt)

#### 2. Operating method

Mix the silicone oil and the wax, heat to 100° C under Rayneri stirring until a clear, homogeneous mixture is obtained.

#### 3. Results

The tests are conducted at 10% wax and are cast in pen-like packaging agents.

	10% 53485	+ 90% 53166	10% 53485 + 90% 71693		
SHEARING	On 2/26/01: 118 g	On 8/2/01: 85 g	On 2/26/01: 34 g	On 8/2/01: 23 g	
	Shearing	Shearing loss of 32%			
APPEARANCE	On 2/26/01: homogeneous white	On 8/2/01: homogeneous white	On 2/26/01: homogeneous white	On 8/2/01: homogeneous white	
APPLICATION To the lips	The lipstick is hard, is e crush down and forms a	asy to apply, does not a homogeneous deposit.	The lipstick is soft, crushes down, forming		

A second series of tests is conducted at 15% wax, and they are cast in standard packaging agents diameter 12.7.

	15% 53485 + 85% 53166	15% 53485 + 85% 71693			
SHEARING	On 10/22/01: 281	On 10/22/01: 180			
APPEARANCE	On 10/19/01 Mixture fluid and clear in the hot state. The sticks have a good surface appearance and are easily removed from the mold.	On 10/19/01 Mixture thick and cloudy in the hot state. The sticks are difficult to remove from the mold (they remain clinging to the sides of the mold) and are streaked.			
PHOTOS OF STICKS AT 20° C					
	[see original for photos]				
APPLICATION To lips	Homogeneous deposit	Clumped deposit			

CONCLUSION: The tests containing the phenylated silicone 53166 exhibit an entirely satisfactory stick quality, while the sticks cast with the 71693 (Belsil 1000) are not structured. The deposit is more homogeneous according to the invention.

#### II EYE SHADOW TESTS

#### Reproduction of tests of the REVLON patent EP 133964

#### 1. RAW MATERIALS USED

- 53485: Polyethylene wax (melting point: 86° C)
  - 52665: Candelilla wax (melting point: 70.5° C)
  - 53166: Phenyl trimethylsiloxy trisiloxane (viscosity: 20 cSt)
- 71206: Poly phenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane (viscosity: 5 cSt)
- 71070: Polydimethylsiloxane (viscosity: 100 cSt)
  - 74501: Bismuth oxychloride
  - 54427: Mica
- 73470: Mica titanium oxide
- 2938: Ultramarine silica
- 2469: Brown iron oxide
- 82 L: Talc (magnesium silicate, 5 microns)
- 2852: Hydrated green chromium oxide

#### 2. Operating method

Mix the 53166 and the 71206 (or 71070) in the cold state and homogenize. Blend in the 2938, 74501, 2469 and 82 L, then crush in a three-cylinder crusher. Heat the mixture obtained to 100° C under stirring with a Rayneri stirrer, then introduce the wax, the 54427 and 73470. When the mixture is homogeneous, cast in a jar ("Gloss"-type product).

#### 2.1 Preliminary study of compatibility

#### 2.11 Solubility in candelilla wax

#### Prepared by R. Jacquemain

	1	A-1	A-2	B-1	B-2
Candelilla	52685	0.5	0.5	0.7	0.7
Polymethylphenylsiloxane (20 cSt)	53166	2.5	2.5	2	2
Dimethylpolysiloxane (5 cSt)	71206	2.5	-	2.5	-
(100 cSt)	71070	- * *	2.5	<b>-</b>	2.5
COMPATIBILITY		1	1	.	1

#### Results:

All the tests conducted show an incompatibility in the hot state (the 3 constituents were weighed and mixed with the aid of a magnetic stirrer heating to 95° C) and in the cold state of the binder.

#### 2.12 Solubility in polyethyl ne wax

	•	A-1	A-2	B-1	B-2
Polyethylene wax	53485	0.5	0.5	0.7	0.7
Polymethylphenylsiloxane (20 cSt)	53166	2.5	2.5	2	2
Dimethylpolysiloxane (5 cSt)	71206	2.5	-	2.5	-
(100 cSt)	71070	-	2.5		2.5
<b>COMPATIBILITY IN THE HOT STATE</b>		С	С	С	С

#### Results:

All the tests conducted show a total compatibility in the hot state (the 3 constituents were weighed and mixed with the aid of a magnetic stirrer heating to 95° C).

CONCLUSION: Only the polyethylene wax is compatible with the mixture (phenylated silicone 53166 + PDMS). The candelilla wax exhibits an incompatibility. The deposit on the lips is inhomogeneous with incompatible ingredients.

#### 2.2 Formulation of eye shadow tests

		A-1	A-2	B-1	B-2
Candelilla wax	52685	5	-	7	-
Polyethylene wax	53485	-	5		7
Polymethylphenylsiloxane (20 cSt)	53166	25	25	20	20
Dimethylpolysiloxane (5 cSt)	71206	25	25	25	25
Bismuth Oxychloride	74501	10	- 10	7	7
Mica	54427	10	. 10	-	-
TiO <sub>2</sub> coated mica	73470	15	15	15	15
Ultramarine	2938	5	5	10	10
Iron oxide	2469	-	-	3	. 3
Talc	82L	-	-	- 13	13
Chromium hydroxide	2852	5	5	-	-
	at Room Temperature)	220	443	1070 1069	634 660

CONCLUSION: small variation in the level of candelilla wax (+2%) induces a drastic change in the structure of the product (penetrometry value virtually multiplied by 5), whereas the penetrometry value obtained with the polyethylene wax increases proportionally to the level of wax introduced (7/5  $\approx$  634/443). The cosmetic properties are unpredictable, which greatly complicates implementation and industrialization.

\*AC = packaging agent

#### III OILY GELS

#### Reproduction of example 1 of the L'OREAL patent EP 665008 A1

#### 1. RAW MATERIALS USED

G15119: Polyphenyltrimethylsiloxydiphenylsiloxane (viscosity: 10-20 cSt)

52427: Polyethylene wax

73456: Ethylene homopolymer (melting point: 102° C; molecular weight: 655) G15662: Ethylene homopolymer (melting point: 125° C; molecular weight: 2000)

G20192: Synthetic paraffin wax (melting point: 80 - 85° C)

71693: Poly phenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane (viscosity: 1000 cSt)

701 PR: Non-stabilized refined sesame oil

#### 2. OPERATING METHOD

"The preparation of phase A is undertaken by mixing of the constituents thereof under stirring at room temperature. After homogenization, the constituents of phase B then are added, next it is heated to a temperature of approximately 107° C. After melting and homogenization, a clear medium is obtained. The oily get then is obtained by cooling to room temperature."

#### 2.1 Formulation of the oily gel tests

	<u> </u>		REFERENCE	E-1	E-2	E-3
A	Polyphenyltrimethylsiloxydiphenylsiloxane	G15119	55	55		55
	Polyphenyltrimethylsiloxydimethyl-siloxane	71693			55	
	Non-stabilized refined sesame oil	701 PR	20	20	20	20
В	Polyethylene wax	52427	20		20	
	Ethylene homopolymer (MW = 655)	73456	5		5	
	Ethylene homopolymer (MW = 2000)	G15662		25		
,	Synthetic paraffin wax (Fisher- Tropsch wax) 200 < MW < 1500	G20192				25
APF	PLICATION to the lips, APPEARANCE at	Rt	Satisfactory application and appearance	Product flowing, unstructured, too soft	Non-smooth surface appearance, diffucult deposit	To hard (compa- rable t wood), setting not possible

#### CONCLUSION: From these results, it is noted that:

- the reference test (illustrated in the patent) yields a translucent product of proper hardness and with ease of setting.
- a wax of a molecular weight in excess of the bracket protected by the patent EP 665008
  yields an unstructured product, incompatible and completely soft which does not hold up
  in the sterilizer.
- a phenylated silicone with a structure different from the one protected by the same patent makes the system incompatible and opaque, difficult to cast, with an excessive hardness associated with a poor structuring, the setting of which is impossible.
- a system structured with a wax of a molecular weight included in the bracket of the patent, but not corresponding to the protected chemical structure yields an excessively hard, totally opaque product, the setting of which is impossible.
- a satisfactory hardness for a gel (or structured composition) which deposits a homogeneous film lies between 25 and 80.

Laboratoire Levres Rroduits Publics Chevilly-Larue

Le 12 Septembre 2001

A.BEZACIER/C. LEBRE (P. LEMANN)

à C. LHOSTE S. DUVERT

CC P. LEMANN F. PRADIER

### Etude Brevet//DEFENSE OA 94019

I BINAIRES

Comparaison de la stabilité mécanique et thermique de binaires non pigmentés

#### 1. Formulation des binaires

- MP utilisées :
- 53485 : Cire de polyéthylène (Pf : 86°C)
- 53166 : Phenyl trimethylsiloxy trisiloxane (viscosite: 20 cSt )
- 71693 : Poly phenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane (viscosite: 1000 cSt)

#### 2. Mode opératoire

Mélanger le silicone et la cire, chauffer à 100°C sous agitation Rayneri jusqu'à l'obtention d'un mélange limpide et homogène.

#### 3. Résultats

Les essais sont réalisés à 10% de cire et sont coulés dans des AC\* stylos.

	10% 53485	+ 90% 53166	10% 53485 + 90% 71693			
CISAILLEMENT	Le 26/02/01: 118 g	Le 02/08/01: 85 g	Le 26/02/01 : Le 02/08/01 : 34 g 23 g  Perte de 32% du cisaillement			
	Perte de 28%	du cisaillement				
ASPECT	Le 26/02/01 : blanc homogène	Le 02/08/01 : blanc homogène	Le 26/02/01 ; blanc homogène	Le 02/08/01 : blanc homogène		
APPLICATION Sur les lèvres	Le raisin est dur, s'éta pas et forme un dépôt	le aisément, ne s'écrase homogène.	Le raisin est mou, paquets. Le dépôt es	s'écrase, formant des		

Laboratoire Lèvres Produits Publics - Chevilly-Larue

On réalise une deuxième série d'essais à 15% de cire, et on les coulent dans des AC\* standards diamètre 12.7.

	·	- <b>3</b> 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
	15% 53485 + 85% 53166	15% 53485 + 85% 71693
CISAILLEMENT	Le 22/10/01 : 281	Le 22/10/01 : 180
ASPECT	Le 19/10/01: Mélange fluide et limpide à chaud. Les sticks ont un bel aspect de surface et se démoulent facilement.	Le 19/10/01 : Mélange épais et trouble à chaud Les sticks se démoulent mal (ils restent accrochés aux parois du moule) et sont striés
PHOTOS DES STICKS A 20°C		
APPLICATION Sur lèvres	Dépôt homogène	Dépôt par paquets

CONCLUSION: Les essais contenant la silicone phénylée 53166 présente une tenue du stick tout à fait satisfaisante alors que les sticks coulés avec la 71693 (Belsil 1000) ne sont pas structurés. Le dépôt est plus homogène selon l'invention.

#### II ESSAIS FARDS A PAUPIERES

Reproduction d'essais du brevet REVLON EP 133964

#### 1. Matières premières utilisées

- 53485 : Cire de polyéthylène (Pf : 86°C)
- 52685 : Cire de candellila (Pf : 70.5°C)
- 53166 : Phenyl trimethylsiloxy trisiloxane (viscosité: 20 cSt)
- 71206: Poly phenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane (viscosité: 5 cSt)
- 71070 : Polydimethylsiloxane (viscosité : 100 cSt)
- 74501 : Oxychlorure de bismuth
- 54427 : Mica
- 73470 : Mica oxyde de titane
- 2938 : Bleu d'outremer silice
- 2469 : Oxyde de fer brun
- 82 L : Talc (silicate de magnésium, 5 microns)
- 2852 : Oxyde de chrome vert hydraté

#### 2. Mode opératoire

Mélanger le 53166 et le 71206 (ou 71070) à froid et homogénéiser. Incorporer dedans le 2938, le 74501 le 2469 et le 82L, puis broyer à dans un broyeur tricylindre. Faire chauffer le mélange obtenu à 100°C sous agitation avec un agitateur Rayneri puis introduire la cire, le 54427 et le 73470. Quand le mélange est homogène, couler en pot (produit type "Gloss").

#### 2.1 Etude préliminaire de compatibilité

#### 2.11 Solubilité dans la cire de candellila

Réalisé par R.Jacquemain

		A -1	A - 2	B-1	B - 2
Candellila	52685	0.5	0.5	0.7	0.7
Polymethylphenylsiloxane (20cst)	53166	2.5	2.5	2	2
Dimethylpolysiloxane (5cst) (100cst)	71206 71070	2.5	- 2.5	2.5	- 2.5
COMPATIBILITE	1.71070	1			2.5

#### Résultats:

Tous les essais réalisés montrent une incompatibilité à chaud (les 3 constituants ont été pesés et mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant à 95°C) et à froid du liant.

#### 2.12 Solubilité dans la cire de PE

		A -1	A - 2	B - 1	B - 2
Cire de PE	53485	0.5	0.5	0.7	0.7
Polymethylphenylsiloxane (20cst)	53166	2.5	2.5	2	2
Dimethylpolysiloxane (5cst)	71206	2.5		2.5	-
(100cst)	71070	<b>-</b>	2.5	-	2.5
COMPATIBILITE A CH	AUD	С	С	С	С
	: · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				

#### Résultats :

Tous les essais réalisés montrent une totale compatibilité à chaud (les 3 constituants ont été pesés et mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant à 95°C).

CONCLUSION: Seule la cire de polyéthylène est compatible avec le mélange (silicone phénylée 53166 + PDMS). La cire de candellila présente une incompatibilité. Le dépôt sur les lèvres est inhomogène avec des ingrédients incompatibles.

#### 2.2 Formulation des essais de fards à paupières

		A -1	A - 2	B-1	B - 2
Cire de candellila	52685	5	-	7	
Cire de PE	53485	-	5	-	7
Polymethylphenylsiloxane (20cSt)	53166	25	25	20	20
Dimethylpolysiloxane (5cSt)	71206	25	25	25	25
Oxychlorure de Bismuth	74501	10	10	7	7
Mica	54427	10	10		
Mica enrobé TiO <sub>2</sub>	73470	15	15	15	15
Bleu d'outremer	2938	5	5	10	10
Oxyde de fer	2469	-	-	3	3
Talc	82L	-	-	13	13
Hydroxyde de chrome	2852	5	5	-	<del></del>
PENETROMETRIE (à	Та)	220	443	1070	634
			,	1069	660

CONCLUSION: Une faible variation du taux de cire de candellila (+2%) induit un changement drastique de la structure du produit (valeur de pénétrométrie pratiquement multipliée par 5) tandis que la valeur de pénétrométrie obtenue avec la cire de PE croît de façon et proportionnelle au taux de cire introduite (7/5  $\approx$  634/443). Les propriétés cosmétiques sont imprévisibles, ce qui compliquent fortement la mise en œuvre et l'industrialisation.

\*AC = agent de conditionnement

#### III GELS HUILEUX

#### Reproduction de l'exemple 1 du brevet L'OREAL EP 665008 A1

#### 1. Matières premières utilisées

G15119: Polyphényltriméthylsiloxydiphénylsiloxane (viscosité: 10 - 20 cSt)

52427 : Cire de polyéthylène

73456: Homopolymère de l'éthylène (Pf: 102°C; PM: 655) G15662: Homopolymère de l'éthylène (Pf: 125°C; PM: 2000)

G20192: Cire synthétique paraffinique (Pf: 80 - 85°C)

71693: Poly phenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane (viscosite: 1000 cSt)

701 PR : Huile de sésame raffinée non stabilisée.

#### 2. Mode opératoire

« On procède à la préparation de la phase A par mélange de ses constituants sous agitation à température ambiante. Après homogénéisation, on ajoute alors les constituants de la phase B, puis on chauffe à une température d'environ 107°C. Après fusion et homogénéisation, on obtient un milieu limpide. Le gel huileux est alors obtenu par refroidissement jusqu'à la température ambiante . »

#### 2.1 Formulation des essais de gels huileux

			TEMOIN	E-1	E-2	E-3
Α	Polyphényltriméthylsiloxy diphénylsiloxane	G15119	55	55		55
	Polyphenyltrimethylsiloxy dimethylsiloxane	71693			55	
	Huile de sésame raffinée non stabilisée	701 PR	20	20	20	20
В	Cire de polyéthylène	52427	20 .		20	†
	Homopolymère de l'éthylène (PM = 655)	73456	5	• .	5	
	Homopolymère de l'éthylène (PM = 2000)	G15662		25		
	Cire synthétique paraffinique (cire de Fischer-Tropsch, 200 < PM < 1500)	G20192				25
	ASPECT A CHAUD		Gel limpide transparent	Gel blanc laiteux épais au coulage, f	Gel trouble transparent	Gel limpide transparent
	PENETROMETRIE (à T	a)	25.7	4	106	1057.7
APPI	LICATION sur les lèvres, A	SPECT à Ta	Application et aspect satisfaisants	Produit coulant, non structuré, trop mou	Aspect de surface non lisse, dépôt difficile	Trop dur (comparable à du bois), prise pas possible

#### CONCLUSION : D'après ces résultats, on constate que :

- l'essai témoin illustré dans le brevet donne un produit translucide de dureté correcte et dont la prise est aisée.
- une cire de poids moléculaire supérieur à la fourchette protégée par le brevet EP 665008 donne un produit non structuré, incompatible et complètement mou qui ne tient pas à l'étuve.
- une silicone phénylée de structure différente de celle protégée par le même brevet rend le système incompatible et opaque, difficile à couler, avec une dureté excessive liée à une mauvaise structuration et dont la prise est impossible.
- un système structuré par une cire de poids moléculaire inclus dans la fourchette du brevet mais ne correspondant pas à la structure chimique protégée donne un produit excessivement dur totalement opaque dont la prise est impossible.
- Une dureté satisfaisant pour un gel (ou composition structurée) qui dépose un film homogène se situe entre 25 et 80.

Tab T

# BREVET L'ORÉAL EP 665 008

COMPATIBILITE	SILICONE - THENY LEE (SF-558)					(50)		COPOLYMERE -ETHYLENE-PROPYLENE (PETROLITE CP7)	(M= 2000) (PERF		CIRE-POLYETHYLENE (M=1100) (AC 1702)	CIRE-POLYETHYLENE (M= 1000) (PERFORMALENE 1000)	CIRE-POLYETHYLENE (M= 920) (LANCO WAX PEW 1545)	- 1	<b>-</b>	CIRE-POLYETHYLENE (M-500) (PERFORMALENE 500)	CIRE DE CANDELLILA (WAX 75)	Non-
		_				.	L	37) 5	3	ŀ	"	3 5	<u> </u>	3 \ 	5)	-		7-2
I	•	<u> </u>	-	Ŀ	•	80,50		╀.	1	<u>  '</u>	<u> </u>		<u>'</u>	<u> </u>	1		3 8	
C	•	<u>  • </u>	Ŀ	<u>'</u>	•	86,50 86,50 86,50		<u>  •</u>	Ŀ	ŀ		1.	•	•	5,50	5 '	8	~
С		•	Ŀ	-	•	6,50	•	ı	ŀ	<u> </u>	<u>  '</u>	ŀ	ŀ	5,50	3 .	<u>                                     </u>	8	ركا
С	•	1		,	i			-	Ŀ	Ŀ	ŀ	.	13,50	3	<b>J</b> .	•	8	1
С	•		·		•	86,50		ŀ	ŀ		•	13,50		Ŀ	•		8	5
Ŀ	•	•			·	86,50		•		<u> </u>	13,50		•	•		<u>                                     </u>	8	
-	ř.	1		1	•	86,50	ŀ		13,50		•		i	•		].	%	Nº7
ı	1	•	•	1	48,00	38,50	١.	•	·	٠	•			<u> </u>	٠	13,50	%	Nº 8
С	1	1	•	-	48,00	38,50	١,						•		13,50		%	Nº 9
I	ï	•		-	48,00	38,50				i	i	13.50	.				%	Nº 10 Nº11
I	•			-	48,00	38,50	-	•	13,50	•	•						%	Nº11
I	•	-	-	,	48,00	05'88	•	13,50		١	•				•		%	Nº 12
I	•	-	_	•	48,00	38,50	13,50	•	1	•	1	•		•	•	•	%	Nº 13
С		-	-	48,00	١.	38,50	1	-	-	•	-	-	ì		13,50		%	Nº 12 Nº 13 Nº 14
С	55,00	i	20,00	•	•	•	•		-	20,00		.1	1.	5,00		1.	%	N°15
C	•	55,00	20,00		•	•	1			20,00	-	•		5,00	•	1	%	Nº16
C	•	•	20,00	•	'	55,00	1	•	٠	20,00	-	•	1	5,00	•	•	%	Nº17

# MODE OPERATOIRE

Essais binaires (N° 1 à 7)

P

- 1)-La cire et la silicone phenylée sont pesées.
- 2)-Le mélange est homogénéisé à l'aide d'un barreau aimanté sur plaque chauffante jusqu'à fusion de la cire, à température de 110°C.

# Essais t rnaires (N° 8 à 14)

3)-Pour les essais ternaires, le PDMS est ajouté au mélange précédent (2) et l'ensemble homogénéisé à 110°C.

# Essais quaternaires (Nº 15 à 17)

4)-Le mélange ( avec ajout de l'huile de sésame ) est homogénéisé à l'aide d'un barreau aimanté sur plaque chauffante jusqu'à fusion de la cire, à température de



grossissement de 125 X (les 17 ESSAIS / mélanges ont été photographiés à 6 exemplaires) A)-Les photos prises sur le microscope LEITZ montrent la compatibilité (C), ou l'incompatibilité (I) des composants à température ambiante et à un

B)-Dans le cas de l'essai N° 1, en plus des photographies sur microscope, nous avons ajouté des photos au POLAROÏD démontrant l'incompatibilité des composa de ce mélange à 110°C. (photographié à 6 exemplaires)

APPAREILS UTILISES; MICROSCOPE: LABORLUXS (LEITZ)

CAMERA : CCD - IRIS (SONY)

COLOR VIDEO PRINTER: UP 3000P (SONY)

ECRAN:TRINITRON(SONY)
POLAROÏD: MACRO 5 SLR

1: 102 photos au MICROSCOPE (format : 10 cm X 14 cm) 6 photos au POLAROÏD (format : 10 cm X 10 cm).

# EUROPEAN PATENT 665008 OF L'OREAL

[see original for numbers and trade names]

•					
		No. 1 No. 17			
	Trade name				
CANDELILLA WAX					
POLYETHYLENE WAX (MW = 500)					
POLYETHYLENE WAX (MW = 655)					
POLYETHYLENE WAX (MW = 850)					
POLYETHYLENE WAX (MW = 920)					
POLYETHYLENE WAX (MW = 1000)					
POLYETHYLENE WAX (MW = 1100)					
POLYETHYLENE WAX (MW = 1500)					
POLYETHYLENE WAX (MW = 2000)					
ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER					
PHENYLTRIMETHICONE		·			
PDMS (10 CST)					
PDMS (5 CST)					
SESAME OIL					
PHENYLATED SILICONE					
PHENYLATED SILICONE					
COMPATIBILITY					

### **OPERATING METHOD**

Binary tests (No. 1 to 7)

1) - The wax and the phenylated silicone are weighed.

2) - The mixture is homogenized by means of a magnetized bar on a hot plate until the wax melts, at a temperature of 110°C.

Ternary tests (N . 8 to 14)

3) - For the ternary tests, the PDMS is added to the preceding mixture (2) and the whole is homogenized at 110°C.

Quaternary tests (No. 15 to 17)

4) - The mixture (with addition of the sesame oil) is homogenized by means of a magnetized bar on a hot plate until the wax melts, at a temperature of 110°C.

#### **RESULTS:**

- A) The photos taken under the LEITZ microscope show the compatibility (C) or the incompatibility (I) of the components at room temperature and at a magnification of 125 X (the 17 TESTS / mixtures were photographed in 6 copies).
- B) In the case of test No. 1, in addition to the photos under the microscope, we added POLAROID photographs that demonstrate the incompatibility of the components of this mixture at 110°C (photographed in 6 copies).

#### **INSTRUMENTS USED:**

MICROSCOPE: LABORLUXS (LEITZ)

CAMERA: CCD-IRIS (SONY)

COLOR VIDEO PRINTER: UP 3000P (SONY)

SCREEN: TRINITRON (SONY)
POLAROID: MACRO 5 SLR

Enc.: 102 photographs under the MICROSCOPE (size: 10 cm X 14 cm)

6 photographs with the POLAROID (size: 10 cm x 10 cm)

# 7a6

#### CIRES DE POLYETHYLENE / SILICONE

Nous avons rédigé au mois de décembre un compte rendu faisant le bilan des études effectuées dans le cadre de ce projet.

Nous avons décrit les résultats des tests de compatibilité entre les silicones phénylées et certains corps gras hydrocarbonés et leurs utilisations pour la formulation d'un rouge à lèvres.

## I - FORMULATION : PHENYLTRIMETHICONES.

Nous avons poursuivi notre screening de compatibilité des homopolymères de l'éthylène avec les phényltriméthicones de manière à mieux comprendre quels sont les paramètres importants (masse moléculaire, densité...) et la fourchette de valeurs dans laquelle doivent se trouver ces paramètres pour avoir compatibilité.

Dans le compte rendu du mois de novembre, nous avons décrit une première série d'essais qui ont montré que la densité du polymère n'est pas un paramètre déterminant à lui seul.

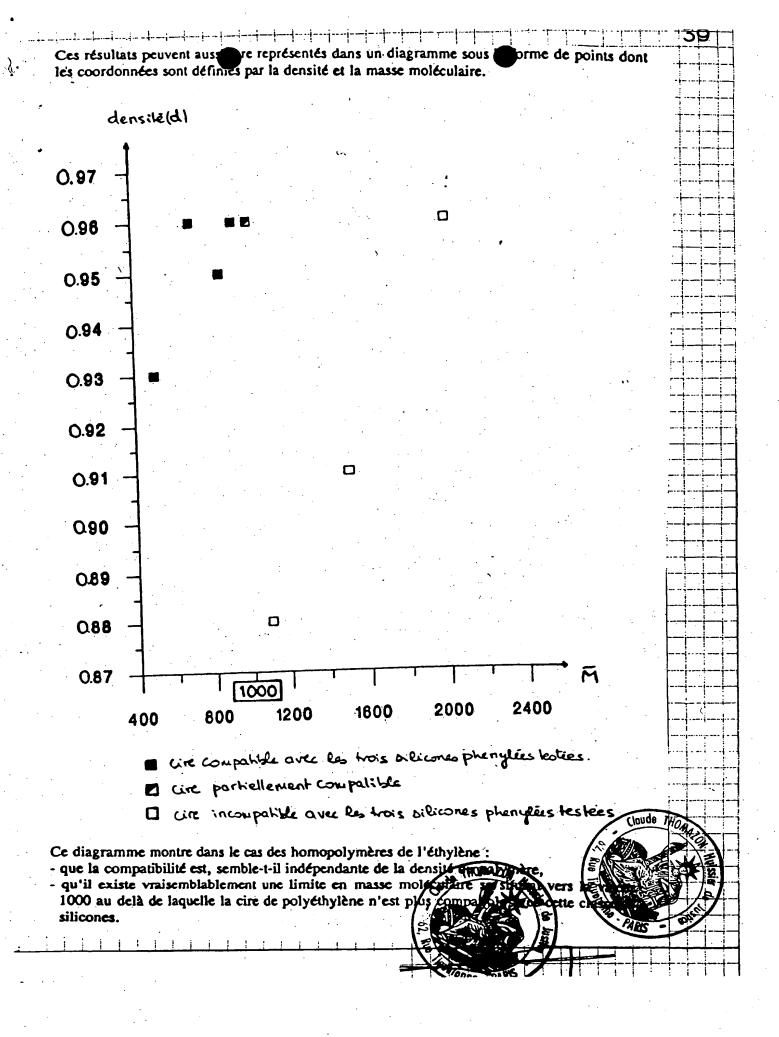
D'autres essais effectués permettent aujourd'hui d'être plus précis.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau suivant :

- la lettre C signifie la compatibilité en toutes proportions de la cire avec la silicone, (Compatibilité = miscibilité après fusion de la cire et recristallisation homogène).
- la lettre I signifie l'incompatibilité totale,
- M signifie masse moléculaire moyenne,
- d signifie densité à 25°C, les compabilités ont été déterminées en suivant au microscope (X 10) la recristallisation de la cire en présence de la silicone.

		<u>М</u> (g)	d	4-6 cSt ABILAV 8853 (G10882)	22,5 cSt DC 556 (53166)	30 cSt SILBIONE 70633V30 (1203B)
POLYWAX 500	(53485)	500	0,93	C .	С	C
POLYWAX 655	(G15039)	700	0,96	С	С	C
PE 1500 F	(G14642)	850	0,95	С	C	C
PEW 1555	(G13476)	920	0,96	С	С	C .
POLYWAX 1000	(G15040)	1000	0.96	C	I	· I
AC 1702	(52427)	1100	0.88	I	I	I
AC 617 A	(52192 P)	1500	0,91	I	I	I
POLYWAX 2000	(G14985)	2000	0,96	I	I	1





Ces résultats font apparaitre l'influence de la structure chimique du fluorohydrocarbure t de la chaine carbonée du phytantriol par rapport au glycérol.

Il semble que la présence du groupement OH sur le squelette de l'huile fluorée soit nécessaire pour avoir une certaine solubilité du tri 1.

La compatibilité totale entre le DV 623 et le phytantriol est très intéressante. Cette propriété devra être confirmée sur d'autres molécules fluorées de la même famille.

Il est donc possible que l'on retrouve dans cette série destriols la meme selectivite que calle obtenue pour les glycols.

#### CIRES DE POLYETHYLENE/SILICONES

Nous avons comparé les propriétés de compatibilité de la silicone phénylée SF 558 vendue par la Société DOW CORNING, qui possède la structure chimique suivante :

avec les silicones phénylées DC 556, SILBIONE 70641 V 200, et BELSIL PDM 20 de structures respectives:

de cette nouvelle huile de silicone phénylée réside dans le fait que sa structure comporte une "proportion" plus importante de groupements phényles par rapport and trois autres.

Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

• Huiles (25°C):

- le symbole ∞ signifie une miscibilité en toutes proportions,

- un pourcentage correspond au taux massique maximum de silicone que l'on peut

y solubiliser	dans	l'huile	considérée.
---------------	------	---------	-------------

	SF 558 (G15113)	DC 556 (53166)	BELSIL PDM 20 (G11974)	SILBIONE 70641V200(53665
Huile de Ricin (129)	372	10 %	0 %	0 %
Huile de Jojoba (52556)	$\infty$	<b>&amp;</b>	<b>co</b>	3 %
Huile de Sésame (701 PR)	∞	<b>00</b>	<b>co</b>	•
2-Ethylhexylstearate (52443)	∞	<b>60</b>	<b>~</b>	<b>\$</b>
Huile de Vaseline (145 B)	$\infty$	ÇC	•	11,5 %
Leading (2770)	<b>*60</b>	<b>60</b>	4 %	11 %
Alcool oléique (1136)	∞	<b>co</b>		0 %
Silicone volatile D5 (52390)	∞	<b>CO</b>	<b>CO</b>	<b>⇔</b>
Diméthicone (1084)	∞	<b>⇔</b>	<b>••</b>	<b>©</b>
Fluorohydrocarbure (DV 623)	<b>∞</b>	. 🕶		0 %

\* Cires. :-

- la lettre C signifie la compatibilité en toutes proportions de la cire avec la silicone, (Compatibilité = miscibilité après fusion de la cire et recristallisation homogène).

- Un pourcentage correspond au taux massique maximum de cire compatible avec la silicone.

	·	SFS58 (G15119)	DC556 (53166)	BELSIL PDM20 (GU374)	Silbione 7064112ax53665
Paraffine Cire de polyéthylène AC 540	(52677) (1749) (52104) (712 R 56) (52611) (G9897)	OHUUUU	C C C I I	C 1 C 1	18 % 1 I 39 % I

*	Homopolymères	de	<u>l'éthylène</u>	:
---	---------------	----	-------------------	---

		मध्या व	SF 558 (615113)	DC 556 (53166)	GELSIL PAME	SILCIONE 70641VECO	(53665)
POLYWAX 500	(53485)	500 0,93	<u>ر</u>	c	28%	14Z	_
POLYWAX 655 "	(015039)	700 0,96	C	C			
PE 1500 F	(G14642)	<b>850</b> 0,95	C	<b>C</b>			
PEW 1555	(G13476)	920 0,96	C	C	42		
POLYWAX 1000	(G15040)	1000 0,96	ے	I	ı	2%	·
AC 1702	(52427)	1100 0,88	C	エ	I	<b>-</b>	
AC 617 A	(52192 P)	1500 0,91	I	I	I	ī	
EPOLENE NI4	(615080)	38,0 <b>0</b> ,92	$\mathbf{T}_{i,j}$	I	I	I	
POLYWAX 2000	(G14985)	2000 0,96	I	I	I	エ	

Ces essals ont permis de mettre en évidence les très bonnes propriétés de compatibilité de la silicone phénylée SF 558.

Les résultats sont nettement supérieurs aux trois autres, vis-à-vis de l'huile de Ricin dans le screening des huiles et la limite de compatibilité des homopolymères de l'éthylène est page élevée en masse moléculaire.

La compatibilité de cette huileuvec l'AC 1702 est très intéressante car cette cire pour conduire à la formation des gels huileux plus ou moins translucides contrairement autres cires de polyéthylène du screening.

Nous avons utilisé cette propriété pour l'élaboration de gels huileux dont un exemplereprésentatif a pour formule :

A	(AC 1702	20,00 %
	(POLYWAX 655	5,00 %
•		
•	(SF 558	45,00 %
В	(SILBIONE 70641 V 200	10,00 %
	(Huile de Sésame	20,00 %
	·	
		100 00 %

Nous avons de même réalisé l'émulsion E/H suivante :

	(SF 558	22,90 %
Α	(AC 1702	3,00 %
	(ABIL WE 09	4,00 %
	(Propyl paraben	0,10 %
	(Eau	64,10 %
В	(Sulfate de magnésium	0,70 %
	(Glycérol	5,00 %
	(Méthyl paraben	0,20 %
	•	100,00 %

Cette formule se cracatérise par de bonnes propriétés d'application et surtout caractère fluide.

#### POLYETHYLENE WAXES/SILICONE

In the month of December we drew up a report assessing the status of the studies conducted in the context of this project.

We described the results of tests on compatibility between the phenylated silicones and certain hydrocarbon fatty substances and the uses thereof for the formulation of a lipstick.

#### I - FORMULATION: PHENYLTRIMETHICONES.

We continued our screening of compatibility of ethylene homopolymers with phenyltrimethicones so as to better understand which are the significant parameters (molecular mass, density...) and the bracket of values in which these parameters should fall in order to have compatibility.

In the report for the month of November, we described an initial series of tests which showed that the density of the polymer is not in itself a determining parameter.

Other tests performed now make it possible to be more precise.

All the results are collected in the following table:

- the letter C signifies compatibility of the wax with the silicone in all proportions, (Compatibility = miscibility after melting of the wax and homogeneous recrystallization.)
- the letter I signifies total incompatibility,
- M signifies mean molecular mass,
- d signifies density at 25° C,
  - the compatibilities were determined by following under the microscope (10 X) the recrystallization of the wax in the presence of the silicone.

These results also may be represented in a graph in the form of points the coordinates of which are defined by the density of the molecular mass.

density (d)

ů.

- wax compatible with the three phenylated silicones tested
- wax partially compatible
- □ wax incompatible with the three phenylated silicones tested

In the case of the ethylene homopolymers, this graph shows:

- that compatibility is, it seems, independent of the density of the polymer,
- that in all likelihood there is a limit in molecular mass located around the value of 1000 beyond which the polyethylene wax no longer is compatible with this class of silicones.

[inked bailiff's stamps]

Stamped on February fourth, 1993

These results show the effect of the chemical structure of the fluorohydrocarbon and the carbon chain of the phytantriol in relation to the glycerol.

It seems that the presence of the OH group on the skeleton of the fluorous oil is necessary in order to have a certain solubility of the triol.

The total compatibility between DV 623 and phytantriol is very interesting. This property should be confirmed on other fluorous molecules of the same family.

It therefore is possible that the same selectivity as that obtained for the glycols is found in this series of triols.

[inked bailiff's stamp]

#### POLYETHYLENE WAXES/SILICONES

We compared the compatibility properties of the phenylated silicone SF 558 sold by the company DOW CORNING, which possesses the following chemical structure:

with the phenylated silicones DC 556, SILBIONE 70641 V 200, and BELSIL PDM 20 of respective structures:

#### [inked bailiff's stamp]

The significance of this new phenylated silicone oil resides in that fact that its chemical structure comprises a larger "proportion" of phenyl groups in relation to other three.

The results which we obtained are the following:

- \* Oils (25° C):
  - the symbol ∝ signifies a miscibility in all proportions,
  - a percentage corresponds to the maximum mass level of silicone which can be made soluble in the oil being considered.

Castor oil
Jojoba oil
Sesame oil
2-Ethylhexylstearate
Vaseline oil
Lanolin
Oleic alcohol
Volatile silicone D5
Dimethicone
Fluorohydrocarbon

[see original for results]

#### \* Waxes:

- -the letter C signifies compatibility of the wax with the silicone in all proportions, (Compatibility = miscibility after melting of the wax and homogeneous recrystallization).
- -A percentage corresponds to the maximum mass level of wax compatible with the silicone.

Beeswax
Carnauba wax
Microcrystalline wax
Paraffin
Polyethylene wax AC 540
Alkyldimethicone

[see original for results]

\* Ethylene homopolymers:

These results made it possible to show the excellent compatibility properties of the phenylated silicone SF 558.

The results are clearly superior to the other three, with respect to the castor oil in the screening of the oils, and the limit of compatibility of the ethylene homopolymers is higher in molecular mass.

The compatibility of this oil with AC 1702 is interesting because this wax is [word obscured by bailiff's stamp] to result in the formation of more or less translucent oily gels, unlike the other polyethylene waxes in the screening.

We used this property for the preparation of oily gels, a representative example of which has as formula:

Α	(AC 1702 (POLYMAX 655	20.00% 5.00%
B	(SF 558 (SILBIONE 70641 V 200 (Sesame Oil	45.00% 10.00% 20.00%
		100.00%

We also made the following water/oil emulsion:

	(SF 558		22.90%
Α	(AC 1702	٠.	3.00%
	(ABIL WE 09		4.00%
	(Propyl paraben	•	0.10%
	(Water		64.10%
В	(Magnesium sulfate		0.70%
	(Glycerol		5.00%
	(Methyl paraben		0.20%
			100.00%

This formula is characterized by good application properties and especially a fluid nature.

[inked bailiff's stamp]